

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Hossein MEFTAH

Ingénieur chimiste

1^{re} THÈSE. — Réactions entre aldéhydes, cétones et combinaisons bisulfurées.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ : *Diamagnétisme et paramagnétisme en chimie organique.*

Soutenues le juillet 1939, devant la Commission d'examen

12 JUIL. 1939

M^{me} RAMART-LUCAS, *Président.*

M. JOB

M. MARQUIS

} *Examineurs.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1939

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Hossein MEFTAH

Ingénieur chimiste

1^{re} THÈSE. — Réactions entre aldéhydes, cétones et combinaisons bisulfurées.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ : *Diamagnétisme et paramagnétisme en chimie organique.*

Soutenues le juillet 1939, devant la Commission d'examen

M^{me} RAMART-LUCAS, *Président.*

M. JOB

M. MARQUIS

} *Examineurs.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe

Professeurs honoraire



H. LEBESGUE.
Emile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
GUILLET.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.
DANGEARD.

LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.
G. BERTRAND
ABRAHAM.

Ch. FABRY.
Léon BERTRAND.
WINTREBERT.
DUBOSQ.
BOHN.
RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY . . .	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	H. BÉGHIN . . .	T	Mécanique physique et expérimentale.
Emile BOREL . . .	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH		Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN . . .	T	Chimie physique.	PAUTHENIER . . .		Physique (P. C. B.).
E. CARTAN	T	Géométrie supérieure.	De BROGLIE . . .	T	Théories physiques.
A. COTTON	T	Recherches physiques.	CHRÉTIEN		Optique appliquée.
J. DRACH	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB		Chimie générale.
Charles PÉRRÉ . .	T	Zoologie.	LABROUSTE . . .		Physique du Globe.
M. GUICHARD . . .	T	Analyse et mesures chimiques.	PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
Paul MONTEL . . .	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM .	T	Botanique.	COMBES	T	Physiologie végétale.
G. JULIA	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER	T	Mathématiques générales.
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.	PÉRÈS		Mécanique théorique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY .	T	Pétrographie.	HACKSPILL	T	Chimie minérale.
N		Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER	T	Physiologie générale.
A. DENJOY	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT		Technique Aéronautique.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	M. CURIE		Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH . .	T	Physique.	G. RIBAUD	T	Hautes températures.
G. BRUHAT	T	Physique théorique et Physique céleste.	CHAZY	T	Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS . . .	T	Enseignement de Physique.	GAULT		Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE . . .	T	Physique générale et Radioactivité.	CROZE		Recherches physiques.
A. DUFOUR	T	Physique (P. C. B.).	DUPONT	T	Théories chimiques.
L. DUNOYER		Optique appliquée.	LANQUINE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND	T	Botanique.	VALIRON		Mathématiques générales.
M. JAVILLIER . . .	T	Chimie biologique.	BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY . . .	T	Physiologie comparée.	MILLOT		Biologie animale (P. C. B.).
F. PICARD		Zoologie (Evolution des êtres organisés).	F. PERRIN		Théories physiques.
Henri VILLAT . . .	T	Mécanique des fluides et applications.	VAYON		Chimie organique.
Ch. JACOB	T	Géologie.	G. DARMOIS		Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
P. PASCAL	T	Chimie générale.	CHATTON	T	Biologie maritime.
M. FRÉCHET	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL		Chimie biologique.
E. ESCLANGON . . .	T	Astronomie.	J. BOURGART . . .		Géographie physique et Géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.		Physique générale et Radioactivité.
			PLANTÉFOL		Biologie végétale (P. C. B.).
			CABANNES		Enseignement de Physique.
			GRASSÉ		Biologie animale (P. C. B.).
			PRÉVOST		Chimie (P. C. B.).
			BOULIGAND		Mathématiques.
			CHAUDRON		Chimie (P. C. B.).

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.

A NOTRE AUGUSTE SOUVERAIN,
SA MAJESTÉ IMPÉRIALE
REZA SCHAH. PAHLEVI
RESTAURATEUR ET RÉFORMATEUR
DE L'IRAN MODERNE

A LEUR ALTESSE IMPÉRIALE
PRINCE MOHAMED REZA SCHAHPOUR
ET PRINCESSE FAYZIEH

A Monsieur le Professeur R. MARQUIS,
dont les bons conseils m'ont été infiniment
précieux au cours de ce travail.

A Madame RAMART-LUCAS, Professeur
à la Sorbonne.

A Monsieur le Professeur JOB.

*Qui me font l'honneur de bien vouloir
faire partie des Jury de cette thèse.*

A mon ancien Professeur, Monsieur
Edouard CHAUVNET.

Ma respectueuse reconnaissance.

A MONSIEUR ANDRÉ BARBOT

Docteur es Sciences
Assistant à la Faculté des Sciences

A MONSIEUR P. RUMPF

Docteur ès Sciences

A TOUS MES AMIS

A MES CHERS PARENTS

A NOTRE CHEF DE FAMILLE

Son Excellence DAVID MEFTAH

Témoignage de ma profonde affection.

RÉACTIONS ENTRE ALDÉHYDES, CÉTONES ET COMBINAISONS BISULFITIQUES

INTRODUCTION

Les composés bisulfitiques des aldéhydes et des cétones sont connus depuis longtemps ; leur formation et leur structure ont donné lieu à de multiples recherches. Les premiers faits constatés furent la combinaison possible entre le formol et l'acétone d'une part, et les sulfites acide ou neutre d'autre part (1). Dès le début on a noté qu'il fallait se trouver en milieu acide faible.

Les premières recherches systématiques sont dues à Lumière et Seyewitz (1 bis). Ils constatent qu'un mélange de sulfite de sodium et d'acétone en milieu acide faible (phénol) peut favorablement remplacer le carbonate de sodium dans le développement des négatifs en photographie. Bien que n'ayant pas réussi à isoler le composé bisulfitique, ils en ont démontré la formation.

Les combinaisons bisulfitiques sont en général des corps bien cristallisés, très peu stables en milieu acide ou alcalin [Rothmund (2) ; Kerp (3)]. Un excès d'ion OH^- peut même empêcher leur formation.

L'action des sulfites sur les aldéhydes ou cétones non saturés ou cycliques a été étudiée par Morisse (4,5), qui a observé que l'addition préférentielle du bisulfite sur la fonction carbonyle ou sur la double liaison dépendait du corps considéré. Le composé bisulfitique de l'aldéhyde cinnamique se forme sans altération de la double liaison ; la carvone additionne le bisulfite acide sur la double liaison sans former une combinaison bisulfitique de la fonction carbonyle.

La vitesse de formation du composé bisulfitique a été étudiée par Stewart (6, 10, 11) qui titre par l'iode d'abord une solution pure de sulfite acide de sodium et ensuite une solution de SO_3HNa contenant l'aldéhyde ou la cétone. Le composé bisulfitique n'est pas touché par l'iode. Stewart démontre ainsi l'influence qu'exerce le remplacement d'un atome d'hydrogène par un radical CH_3^- , remplacement qui entrave considérablement la facilité de combinaison. Par contre, un groupement carboxyle en α accélère la réaction. Feinberg (7) observe que le groupement oxhydrile en α diminue fortement la stabilité du composé bisulfitique.

Quelques composés bisulfitiques permettent la détermination quantitative des aldéhydes et des cétones par le dosage de la quantité de bisulfite fixé [G. Roméo et E. d'Amico (8)].

En 1919, C. Wagner étudie les constantes d'équilibre des réactions de formation des composés bisulfitiques (9). Il part d'un mélange de bisulfite et de

sulfite neutre de sodium, contenant un excès de formaldéhyde.



La réaction (b) n'ayant lieu qu'après disparition du bisulfite. L'augmentation de l'alcalinité qui accompagne le passage de la réaction (a) à la réaction (b) est rendue visible par le virage de l'incolore au bleu de la phtaléine du thymol ($\text{Ph} = 9,3$ à $10,5$). On peut donc calculer facilement le temps t nécessaire pour la réaction (a).

Dans une communication très récente M. A. Barbot (12), signale la possibilité de déplacer les aldéhydes ou les cétones de leurs combinaisons bisulfitiques à l'aide du formol. Le déplacement est obtenu avec un très léger excès de formol et il est presque quantitatif. Sa vitesse est fonction des concentrations respectives du formol et du composé bisulfitique ainsi que de la température et de la nature du composé carbonylé. Cette méthode a donné de bons résultats sur divers aldéhydes et cétones.

Il était alors intéressant d'étudier de plus près le mécanisme de cette réaction ce qui est le but de ce travail.

Cette étude nécessite une méthode de dosage d'un mélange de deux combinaisons bisulfitiques C'est la première difficulté que j'ai rencontrée. La méthode iodométrique qui peut servir à la détermination quantitative du bisulfite de sodium libre en

présence d'un composé bisulfite est inapplicable dans notre cas, l'iode ne réagissant que sur le sulfite acide de sodium.

J'ai alors pensé utiliser la réaction à sec d'un aldéhyde à basse température d'ébullition (comme l'éthanal, Eb : 21°) sur la combinaison bisulfite. En chassant rapidement l'excès d'aldéhyde qui n'a pas réagi on détermine facilement et par simple pesée la quantité entrée en réaction pour libérer l'aldéhyde ou la cétone lourds de leur combinaison bisulfite. Mais les expériences m'ont montré que l'aldéhyde éthylique ne réagit pas à sec. Les cétones seules sont capables de donner cette réaction à sec.

C'est ainsi que j'ai été amené à employer la méthode suivante : je me suis servi d'aldéhydes et de cétones insolubles ou peu solubles dans l'eau et donnant des composés bisulfitiques parfaitement définis et solubles dans l'eau. Ces composés sont traités en solution aqueuse par l'éthanal ou le propanal. L'aldéhyde insoluble est mise en liberté et se sépare à la surface. Son volume est facilement mesurable à l'aide d'un ballon à aldéhyde, à col jaugé, et la connaissance de sa densité et de sa solubilité dans l'eau permet de connaître avec précision la quantité mise en liberté.

Cette méthode m'a permis d'étudier les variations de la vitesse de réactions en fonctions de différents facteurs ainsi que divers phénomènes secondaires.

J'exposerai mes travaux d'après le plan suivant :

Dans une première partie, je traiterai d'abord de

l'obtention des aldéhydes et des cétones d'une part, de celle de leurs combinaisons bisulfitiques d'autre part (premier et troisième chapitres). J'étudierai ensuite quelques propriétés physiques, qui sont importantes pour mon travail (deuxième et quatrième chapitres).

Dans une seconde partie, j'étudierai l'action d'un aldéhyde hydrosoluble sur les bisulfitiques de différents aldéhydes lourds. L'action de l'éthanal sur le bisulfitique de l'oenanthol me permettra de me rendre compte de la marche générale de la réaction (premier chapitre). L'action du propanal sur le même bisulfitique me permettra ensuite d'étudier l'influence de différents facteurs (deuxième et troisième chapitres) et je traiterai finalement de l'influence des radicaux des combinaisons bisulfitiques (quatrième chapitre).

Une troisième partie sera consacrée à l'étude de l'action d'une cétone hydrosoluble sur les bisulfitiques aldéhydiques (premier chapitre) et sur les bisulfitiques cétoniques (deuxième chapitre).

Les conclusions de mon travail seront exposées dans une quatrième partie.

PLAN GÉNÉRAL

PREMIÈRE PARTIE

<i>Préparation et propriétés physiques des aldéhydes, des cétones et de leurs combinaisons avec le sulfite acide de sodium</i>	15
PREMIER CHAPITRE. — Préparation des aldéhydes et des cétones	15
DEUXIÈME CHAPITRE. — Etude des propriétés physiques...	17
TROISIÈME CHAPITRE. — Préparation et purification des combinaisons bisulfittiques.....	19
QUATRIÈME CHAPITRE. — Etude de la solubilité des combinaisons bisulfittiques dans l'eau.....	22

DEUXIÈME PARTIE

<i>Action d'un aldéhyde hydrosoluble sur la combinaison bisulfittique d'un aldéhyde insoluble dans l'eau. — Influence de différents facteurs sur la vitesse de réaction</i>	25
PREMIER CHAPITRE. — Action de l'éthanal sur l'oenanthol..	25
DEUXIÈME CHAPITRE. — Action du propanal sur l'oenanthol.	28
TROISIÈME CHAPITRE. — Etude de l'influence de la concentration initiale en aldéhyde, de la concentration en bisulfittique et de la température.....	30
QUATRIÈME CHAPITRE. — Etude de l'influence du radical R de la combinaison bisulfittique.....	33

TROISIÈME PARTIE

<i>Action d'une cétone hydrosoluble sur les combinaisons bisulfittiques d'un aldéhyde ou d'une cétone insolubles</i>	43
--	----

PREMIER CHAPITRE. — Action des cétones solubles sur les bisulfitiques aldéhydiques.....	43
DEUXIÈME CHAPITRE — Action d'une cétone soluble sur les bisulfitiques cétoniques.....	46
TROISIÈME CHAPITRE. Action de l'acétone sèche sur les bisul- fitiques cétoniques.....	48

QUATRIÈME PARTIE

<i>Conclusions</i>	51
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.....	55

PREMIÈRE PARTIE

Préparation et Propriétés physiques des Aldéhydes, des Cétones et de leurs combinaisons avec le Sulfite acide de Sodium.

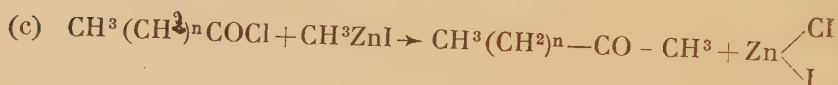
PREMIER CHAPITRE

Préparation des aldéhydes et des cétones.

La plupart des aldéhydes et des cétones que j'avais à étudier se trouve dans le commerce. Une simple redistillation soit à la pression atmosphérique soit sous pression réduite suffit pour les obtenir à un état de pureté suffisante. J'ai ainsi étudié :

1° L'Oenanthol	$\text{CH}^3(\text{CH}^2)^5\text{CHO}$	Eb. : 152-153°
2° L'Octanal	$\text{CH}^3(\text{CH}^2)^6\text{CHO}$	Eb ₂₀ : 72°
3° Le Nonanal	$\text{CH}^3(\text{CH}^2)^7\text{CHO}$	Eb ₂₀ : 89°
4° Le Décanal	$\text{CH}^3(\text{CH}^2)^8\text{CHO}$	Eb ₁₂ : 93-94°
5° Le Dodécanal	$\text{CH}^3(\text{CH}^2)^{10}\text{CHO}$	Eb ₂₀ : 140-141°
6° L'Aldéhyde Benzoïque	$\text{C}^6\text{H}^5\text{CHO}$	Eb ₂₀ : 74°
7° L'Aldéhyde Salicylique	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CHO} \\ \diagdown \text{OHO} \end{array}$	Eb ₁₆ : 89°
8° La Nonanone-2	$\text{CH}^3(\text{CH}^2)^6\text{-CO-CH}^3$	Eb ₁₈ : 90°
9° L'Undécanone-2	$\text{CH}^3(\text{CH}^2)^8\text{-CO-CH}^3$	F : 15° Eb. : 98-100°

Seules la méthylheptylcétone ou nonanone-2 et la méthyloctylcétone ou décanone-2 ont été préparées au laboratoire. Elles ont été obtenues par l'action de l'iodure de zincméthyl sur le chlorure de l'acide caprylique $\text{CH}^3 (\text{CH}^2)^6 \text{COCl}$ pour la méthylheptylcétone et sur le chlorure de l'acide pélargonique $\text{CH}^3 (\text{CH}^2)^7 \text{COCl}$ pour la méthyloctylcétone (14).



DEUXIÈME CHAPITRE

Etude des propriétés physiques.

1^o DENSITÉS.

Pour pouvoir faire des comparaisons rigoureuses, il est nécessaire de connaître la quantité en grammes du corps mis en liberté par la réaction ; le volume étant trop sujet aux variations extérieures, différentes pour chaque corps envisagé. Pour cela, il faut connaître les densités pour chaque température d'expérience. Je résume donc dans ce paragraphe mes mesures, faites à l'aide d'un picnomètre usuel, sur chaque aldéhyde et chaque cétone aux différentes températures (tableau n^o 1).

2^o SOLUBILITÉ DES ALDÉHYDES

ET DES CÉTONES DANS L'EAU.

Une cause d'erreur est due au fait que les aldéhydes et les cétones ne sont jamais rigoureusement insolubles dans l'eau. Ainsi j'ai été amené à mesurer leur solubilité.

Mode opératoire. — J'ai mesuré la solubilité avec précision à l'aide d'un ballon de 200 cm³ à col gra-

dué au cinquantième de centimètre cube. On introduit d'abord 180 cm³ d'eau (*), on ajoute une quantité connue d'aldéhyde ou de cétone et l'on agite mécaniquement jusqu'à dissolution complète. On remplit alors le ballon d'une solution saturée du même produit jusqu'à 202 ou 203 cm³ et on mesure au cinquantième de centimètre cube près le volume du produit surnageant. Les résultats ainsi obtenus sont résumés dans le tableau n^o 2.

3^o PRÉPARATION D'UNE SOLUTION TITRÉE D'UN ALDÉHYDE OU D'UNE CÉTONE.

La plupart des expériences ayant été effectuées en milieu aqueux et des aldéhydes ou des cétones hydro-solubles ayant servi pour réagir sur les combinaisons bisulfittiques, il était commode de disposer de solutions titrées dont le titre en aldéhyde devrait être rigoureusement connu. Je décris dans ce paragraphe le mode de préparation des solutions dont je me suis servi pour mes expériences.

Dans un ballon jaugé de 50 cm³, taré lorsqu'il contient environ 25 cm³ d'eau distillée, j'ai introduit une certaine quantité de produit. J'ai repesé pour connaître le poids exact du produit dissous, soit (a) grammes. Le ballon est alors rempli d'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Le quotient $\frac{a}{50}$ donne le titre exact de la solution.

(*) Cette précaution est nécessaire : le col étant capillaire, une bonne agitation est impossible si l'eau y monte.

TROISIÈME CHAPITRE

Préparation et purification des combinaisons bisulfitiques.

Je mets dans ce chapitre la préparation et la purification des combinaisons bisulfitiques ainsi que certaines notions dont les connaissances étaient nécessaires pour mes recherches ultérieures.

D'une manière générale, une combinaison bisulfitique se prépare par l'action plus ou moins prolongée d'une solution saturée de bisulfite de sodium sur l'aldéhyde ou la cétone. Mais certaines précautions étaient nécessaires dans plusieurs cas.

On sait que les cétones de formule générale $\text{CH}_3\text{-CO-R}$, R étant un radical quelconque, forment en général, une combinaison bisulfitique (*). Les cétones à grand poids moléculaire, comme la méthyl-nonylcétone (P./M. 170), donnent difficilement ce composé. Il faut alors agiter mécaniquement plusieurs

(*) On sait pourtant que la nature du radical R n'est point négligeable. Plus l'atome de carbone en α de la fonction carbonyle est chargé, plus la formation de cette combinaison est difficile [empêchement stérique (15)]. Si R est lourd, la vitesse de réaction de la cétone se trouve fortement diminuée. La structure de R est pourtant plus importante que son poids moléculaire.

heures avec une solution sursaturée de bisulfite. Puis, il faut essorer la partie déjà combinée, décantter la partie qui n'a pas réagi et ajouter une nouvelle quantité de la solution sursaturée de bisulfite. Cette opération doit être répétée jusqu'à ce que la totalité de la cétone soit combinée au bisulfite.

Les combinaisons bisulfitiques ainsi obtenues sont généralement souillées d'un peu de bisulfite en excès et quelquefois d'un peu d'aldéhyde ou de cétone n'ayant pas réagi. Pour éliminer ces impuretés, il suffit de bien laver le composé à l'eau pour éliminer le bisulfite et avec un peu d'alcool pour enlever les dernières traces de produit organique non combiné. Ce lavage doit être très rapide pour les composés des cétones pour empêcher l'hydrolyse très facile de la combinaison. Ensuite on sèche à froid dans un dessiccateur qui contient un déshydratant quelconque.

J'ai contrôlé la pureté des composés obtenus d'abord par un essai à l'iode, puis par un dosage du sodium pour être certain que toutes les traces de bisulfite soient éliminées. Les résultats de ses dosages, donnant une image nette de la pureté des produits employés dans ces recherches sont rassemblés dans le tableau n° 3.

Dosage du sodium. — Un poids connu de composé bisulfitique est placé dans un creuset de silice taré. On ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, chauffé d'abord doucement pour évaporer l'eau, puis fortement pour calciner le produit. On ajoute de nouveau,

quelques gouttes d'acide sulfurique et on évapore à sec. Le résidu est constitué par du sulfate de sodium pur dont le poids permet de connaître la quantité de sodium contenu dans le produit primitif.

QUATRIÈME CHAPITRE

Etude de la solubilité des combinaisons bisulfittiques dans l'eau.

Les combinaisons bisulfittiques des aldéhydes et des cétones possèdent des solubilités différentes : le bisulfittique du décanal ou de l'undécanone-2 est extrêmement peu soluble dans l'eau, tandis que celui de l'heptanone-2 ou de l'octanal est très soluble. Pour faciliter mes mesures, j'ai donc déterminé les solubilités respectives pour certains de ces composés.

Dans ce but, j'ai préparé une solution saturée en agitant mécaniquement le ballon pendant plusieurs heures et j'ai séparé la partie non dissoute. Ensuite, j'ai déterminé la quantité de sulfate de sodium que donne un volume connu de cette solution d'après la méthode décrite dans le chapitre précédent. Un calcul simple permet de passer du poids de SO_4Na_2 au poids de bisulfittique.

Remarque I. — Il faut que la préparation de la solution du bisulfittique d'une cétone soit très rapide pour empêcher l'hydrolyse.

Remarque II. — Pour les combinaisons bisulfittiques peu hydrolysables et peu solubles dans l'eau, on peut déterminer la solubilité à des températures plus éle-

vées. Le décanal, par exemple, donne un bisulfiteque peu soluble, mais difficilement hydrolysable. Comme mes recherches sont effectuées au voisinage de 50°, j'ai déterminé la solubilité de ce corps à 45°. Le tableau n° 4 donne ces solubilités pour quelques bisulfiteques nécessaires pour mes expériences.

TABLEAU N° 1. — *Densités des aldéhydes et des cétones en fonction de la température.*

a) *Aldéhydes :*

	35°	40°	45°	50°	55°
Céanthol	0,807	0,802	0,798	0,792	0,788
Octanal.....	0,822	0,817		0,809	
Nonanal.....	0,823	0,819		0,811	
Décanal.....	0,825	0,820		0,812	
Dodécanal.....	0,850	0,846		0,838	

b) *Cétones :*

	30°	35°	40°
Méthylamylcétone.....	0,808	0,804	0,800
Méthylheptylcétone ...	0,812	0,816	
Méthylnonylcétone.....	0,819	0,816	0,812

TABLEAU N° 2. — *Solubilité dans l'eau des aldéhydes et des cétones à la température ordinaire.*

	Soluble dans 180 cm ³	Soluble dans 100 cm ³
Octanal.....	0,23 g	0,128
Nonanal.....	0,132	0,074
Décanal.....	0,0825	0,0455
Dodécanal.....	0,085	0,0466
Méthylamylcétone.....	0,860	0,485
Méthylhexylcétone.....	0,325	0,180
Méthylheptylcétone.....	0,204	0,114
Méthylloctylcétone.....	0,162	0,090
Méthylnonylcétone.....	0,0164	0,009

TABLEAU N° 3. — *Dosage du sodium dans les combinaisons bisulfittiques.*

Bisulfittique de	Poids molécul.	Prise d'essai	Na calculé	Na trouvé
Enanthol.....	218	0,7835	0,0826	0,0800
Octanal.....	232	0,7860	0,0778	0,0780
Nonanal.....	246	1,287	0,1200	0,1180
Décanal.....	260	0,4705	0,0410	0,041
Dodécanal.....	288	1,2870	0,1020	0,1010
Méthylamylcétone....	218	1,023	0,1079	0,1076
Méthylheptylcétone....	246	0,8550	0,0780	0,0790
Méthylloctylcétone....	260	1,4085	0,1239	0,1230
Méthylnonylcétone....	274	0,6000	0,0498	0,0480

TABLEAU N° 4. — *Solubilité de quelques bisulfittiques dans l'eau.*

Bisulfittique de	Température	Se dissolvant dans 10 cm ³	Solubilité %
Octanal.....	42-43°	0,549 g	5,49 %
Nonanal.....	42-43°	0,718 g	7,18 %
Décanal.....	45°	0,685 g	6,85 %
Dodécanal.....	41-42°	0,227 g	2,27 %
Décanone.....	15°	0,3405 g	3,4 %
Undécanone....	15°	0,2373 g	2,37 %

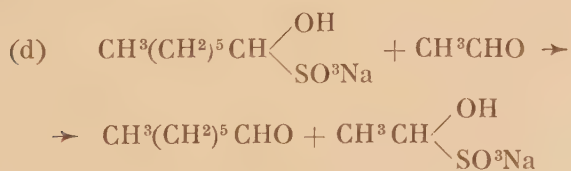
DEUXIÈME PARTIE

Action d'un aldéhyde hydrosoluble sur la combinaison bisulfite d'un aldéhyde insoluble dans l'eau. Influence de différents facteurs sur la vitesse de réaction.

PREMIER CHAPITRE

Action de l'éthanal
sur le dérivé bisulfite de l'œnanthol.

L'œnanthol est un aldéhyde insoluble dans l'eau qui donne une combinaison bisulfite parfaitement définie. Si l'on fait agir sur ce bisulfite l'aldéhyde éthylique, l'œnanthol est mis en liberté d'après la réaction suivante :



Comme il s'agit d'une réaction lente on peut facilement étudier sa vitesse en fonction de la température et des concentrations initiales en aldéhyde ou en

bisulfitique. Comme j'ai opéré en milieux aqueux, l'œnanthol mis en liberté par la réaction se sépare sous forme d'une huile qui se rassemble à la surface. La quantité mise en liberté est donc facile à évaluer.

Mode opératoire. — La réaction est effectuée dans un ballon à aldéhyde de 110 cm³ dont le col est gradué au dixième de centimètre cube de 100 à 110 cm³. On introduit une solution de 10 g. de composé bisulfitique d'œnanthol, on ajoute 9,6 g. d'acétaldéhyde en solution dans l'eau et on ajuste à 107 cm³. Le ballon est immédiatement bouché pour éviter l'oxydation des composés bisulfitiques ou toute évaporation d'un des constituants, et placé dans un thermostat réglé à 50° C. La quantité d'œnanthol mis en liberté est mesuré par la graduation du col. J'ai fait une lecture toutes les quinze à trente minutes. Le tableau n° 5 donne, en grammes et en pour cents, la quantité d'œnanthol formé en fonction du temps (*).

D'après ce tableau nous voyons qu'au commencement la réaction est lente. Ceci est dû à la différence de température entre le mélange réactionnel et le thermostat. Au fur et à mesure que la température à l'intérieur du ballon atteint celle du thermostat, la vitesse de la réaction augmente et devient plus régulière (**). Pour régulariser le début de la réaction, la

(*) La lecture se faisant en volume, on calcule le poids à l'aide de la densité (tableau 1) et en tenant compte de la solubilité de l'œnanthol, déterminée précédemment (tableau 2).

(**) Je montrerai ultérieurement que la vitesse de réaction augmente avec la température.

solution doit avoir la même température que le thermostat. Or, l'acétaldéhyde est très volatil (Eb. : 21°) et j'ai essayé de le remplacer par l'aldéhyde propionique. Ces expériences, qui ont donné des résultats satisfaisants, sont décrites au chapitre suivant.

Fin de la réaction. — Vers la fin, et malgré l'équilibre des températures entre la solution et le thermostat, on observe un ralentissement très net de la réaction. Pour expliquer ce phénomène, j'ai étudié les variations de la vitesse de réaction en fonction de la concentration en bisulfitique.

Expériences. — J'ai pris deux échantillons, l'un de 10 g. et l'autre de 15 g. de bisulfitique d'œnanthol et j'ai mis les deux ballons au thermostat à 50°. Les mesures sont conduites comme précédemment et le résultat est résumé au tableau n° 6.

DEUXIÈME CHAPITRE

Action du propanal sur l'œnanthol.

J'ai expliqué dans le chapitre précédent que l'inconvénient de l'acétaldéhyde est sa grande volatilité qui rend nécessaire de conserver toujours sa solution titrée à la glacière. Le mélange de cette solution et de la solution de bisulfite a donc une température inférieure à celle du thermostat ce qui amène un retard dans la solution étudiée.

Pour éviter cet inconvénient, j'ai répété mes expériences avec le propanal.

Mode opératoire. — L'aldéhyde propionique est moins soluble dans l'eau que l'aldéhyde éthylique. 5 g. se dissolvent bien dans 100 cm³. La réaction est effectuée dans un ballon à aldéhyde de 200 cm³ dont le col est gradué soit au vingtième soit au cinquantième. J'ai introduit dans ce ballon d'abord 1 g. à 10 g. de propanal et ensuite une solution de bisulfite d'œnanthol portée au préalable à la température du thermostat. Le ballon est alors ajusté avec de l'eau distillée de la même température jusqu'à 203 ou 204 cm³. En opérant ainsi, la cause d'erreur due au déséquilibre des températures est évitée.

J'ai effectué une première expérience avec 8 g. de propanal et 6 g. de bisulfite d'œnanthol en solution aqueuse. Le tableau n° 7 montre les résultats.

On voit alors que la variation de vitesse de réaction est bien régulière et que la courbe, donnant la quantité mise en liberté en fonction du temps commence par une droite.

L'intervalle de temps entre le sommet où on fait le mélange et le début visible de la réaction semble dépendre de la solubilité de l'œnanthol (*) dans l'eau. Mes expériences sur les autres aldéhydes ont vérifié cette hypothèse.

Vers la fin, et à cause de l'appauvrissement en bisulfite d'œnanthol apparaît le ralentissement de la réaction, déjà observé pour l'action de l'acétaldéhyde, jusqu'à ce que la vitesse devienne zéro. La courbe obtenue se termine par une asymptote parallèle avec l'axe des temps.

(*) C'est-à-dire que la réaction commence immédiatement, mais il faut que la solution soit saturée d'œnanthol pour que celui-ci se sépare à la surface.

TROISIÈME CHAPITRE

Etude de l'influence de la concentration initiale en aldéhyde, de la concentration en bisulfite et de la température.

Pour cette étude j'ai choisi l'aldéhyde propionique et l'œnanthol (sous forme de sa combinaison bisulfite), l'aldéhyde propionique me permettant des mesures plus précises que l'aldéhyde éthylique et l'œnanthol donnant un bisulfite bien défini et facilement soluble dans l'eau.

§ 1. — INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN ALDÉHYDE.

Pour étudier la variation de la quantité d'aldéhyde mis en liberté de sa combinaison bisulfite en fonction de la quantité initiale de l'aldéhyde libératrice, j'ai effectué les expériences suivantes :

J'introduis dans six ballons de 200 cm³ à col gradué au cinquantième respectivement 3, 4, 5, 6, 8 et 9 g. de propanal et ensuite dans chacun de ces ballons 5 g. de bisulfite d'œnanthol dissous dans l'eau. J'ajuste à 203 cm³ (le mélange réactionnel étant

à la même température que le thermostat et je place les six ballons dans le thermostat. Le tableau n° 8 donne pour chacun de ces ballons les quantités d'œnanthol mis en liberté en fonction du temps. Les résultats montrent que la vitesse de réaction varie régulièrement en fonction de la concentration initiale en aldéhyde propionique.

§ 2. — INFLUENCE DE LA CONCENTRATION
EN BISULFITIQUE.

En étudiant l'aldéhyde éthylique, j'avais déjà observé que la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration de la solution en bisulfite d'œnanthol. J'ai repris systématiquement ces expériences avec l'aldéhyde propionique.

Expériences. — Je prends trois ballons de 20 cm³ à col gradué au vingtième de centimètre cube, et j'introduis dans le premier, 8 g. d'aldéhyde propionique, dans les deux autres 4 g. d'aldéhyde dans chaque. Le premier et le deuxième ballons contiendront une solution de 6 g. de bisulfite d'œnanthol chacun, le troisième une solution de 4 g. de bisulfite, tous les mélanges étant à la température de 50°. Les trois ballons sont ajustés à 203 cm³ et placés dans le thermostat réglé à 50° C. Le tableau 9 résume les résultats.

§ 3. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

J'ai fait des expériences aux quatre températures suivantes : 35°-40°-45°-50°, faisant agir 8 g. de propenal sur une solution de 6 g. de bisulfite d'œnanthol. Je me suis servi du même ballon que dans les expériences précédentes. Le tableau n° 10 donne les quantités d'œnanthol mis en liberté.

D'après ce tableau nous voyons que la vitesse de réaction augmente avec la température. J'en ai tracé la courbe en portant en abscisse la température et en ordonnées la quantité en pour cents d'œnanthol libéré après 10 heures de réaction. On voit sur cette courbe que pratiquement la totalité de l'œnanthol (100 %) serait mise en liberté de sa combinaison bisulfite après une durée de réaction de 10 heures à condition de travailler à une température d'environ 53°. En traçant de la même façon les courbes pour une durée quelconque (5 ou 6 heures), il est facile de déterminer la température nécessaire pour libérer la totalité de l'aldéhyde en extrapolant la courbe expérimentale obtenue jusqu'à l'ordonnée 100 %.

QUATRIÈME CHAPITRE

Etude de l'influence du radical R de la combinaison bisulfiteque.

Après mes expériences sur la combinaison bisulfiteque de l'œnanthol, je me suis tourné vers l'étude de quelques aldéhydes ou cétones donnant des combinaisons bisulfiteques insolubles ou peu solubles dans l'eau. Je traite dans ce chapitre : une comparaison entre les vitesses de réaction pour les combinaisons bisulfiteques des aldéhydes aliphatiques en C,⁸ C⁹, C¹⁰ et C¹² et une étude sommaire de deux aldéhydes de la série aromatique, l'aldéhyde benzoïque et l'aldéhyde salicylique. Leurs bisulfiteques sont moins solubles que ceux étudiés jusqu'à maintenant. Surtout le bisulfiteque du décanal l'est très peu.

§ 1. — SÉRIE GRASSE.

Pour avoir une solution homogène de ces bisulfiteques, je dissous 1/200 de molécule dans 200 cm³ d'eau. J'ai effectué une série d'expériences à 50° C. Comme réactif, j'ai choisi l'aldéhyde éthylique ; 4,4 g. dissous dans 15 cm³ d'eau. Cette solution et le bisul-

fitique sont introduits dans le ballon (*) ; on ajoute de l'eau jusqu'à la division 203.

Pour 1/200 de molécule, il est impossible de faire des mesures sur l'œnanthol, trop soluble dans l'eau. Je n'ai donc pu étudier que les quatre aldéhydes suivants : octanal, nonanal, décanal et dédocanal. Le tableau n° 11 résume les résultats obtenus.

Nous voyons que, comme dans le cas de l'œnanthol, le début de ces quatre courbes est presque une droite. A la fin, la vitesse de réaction est d'autant plus grande que l'aldéhyde est plus lourd. Comme on pouvait s'y attendre, cette vitesse diminue avec le temps pour un même aldéhyde.

Remarque I. — La réaction est d'autant plus lente que l'aldéhyde en question est plus lourd.

§ 2. — SÉRIE AROMATIQUE.

L'aldéhyde salicylique — $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{OH} \end{cases}$ — est insoluble dans l'eau, mais à cause de sa grande densité ($d_{15} : 1,15$) il reste au fond du ballon. Même en travaillant à 50° et avec une solution de 10 g. de bisulfite de cet aldéhyde et de 5 g. d'acétaldéhyde, l'aldéhyde salicylique, libéré déjà après une demi-heure d'action, se dépose au fond du ballon.

J'ai alors remplacé cet aldéhyde par l'aldéhyde benzoïque.

(*) Ici, il est nécessaire de se servir du ballon à col gradué au cinquième, les quantités mises en liberté étant très petites.

L'aldéhyde benzoïque — C^6H^5CHO ($d_{15} : 1,05$) — se dissout dans l'eau en raison de 0,33 g. par litre à 15° C. Sa densité est légèrement supérieure à celle de l'eau. Mais mes expériences m'ont montré que, pour qu'il surnage et qu'on puisse l'évaluer par les mêmes ballons jaugés qui m'ont servi jusqu'à maintenant, il suffit de travailler avec une solution de 15 g. de bisulfite de cet aldéhyde dans 108 cm³ d'eau. La solution aqueuse est alors assez dense pour que le benzaldéhyde libéré surnage.

Les résultats de ces expériences, exécutées dans les conditions exactement les mêmes que pour la série grasse, sont résumés dans le tableau n° 12.

Nous voyons dans ce tableau que l'action de l'acétaldéhyde sur le benzaldéhyde est beaucoup plus rapide que sur les aldéhydes de la série grasse, ce que j'avais déjà vérifié qualitativement sur l'aldéhyde salicylique.

TABLEAU N° 5. — *Ænanthol régénéré en fonction du temps.*

Temps	Lecture	Masse	Pour cent (*)
45 min.	0,3 cm ³	0,242 g	4,6 %
60 —	0,8	0,645	12,3
75 —	1,7	1,37	26,0
90 —	2,5	2,03	38,7
105 —	3,15	2,55	48,5
120 —	3,5	2,83	54,0
135 —	4,0	3,24	62,0
150 —	4,3	3,5	67,0
165 —	4,55	3,67	72,0
180 —	4,9	3,95	75,5
195 —	5,0	4,05	77,5
210 —	5,1	4,12	79,0

(*) Quantité théorique : 5,22 g.

TABLEAU N° 6. — *Ænanthol régénéré en fonction du temps : influence de la concentration en bisulfite.*

Temps	10 g bisulfite			15 g bisulfite		
	Lecture	Masse	% (*)	%(**)	Masse	Lecture
30 min. ..	0,25 cc	0,201	3,84	6,15	0,484	0,6
60 — ..	1,4	1,13	19,6	18,4	1,45	1,8
90 — ..	2,75	2,21	42	36	2,83	3,5
120 — ..	3,8	3,06	58,4	46,4	3,63	4,5
150 — ..	4,5	3,64	69,5	54,5	4,26	5,3
180 — ..	4,8	3,87	74	66,5	5,15	6,4
210 — ..	5,0	4,05	77,5	69	5,4	6,7
270 — ..	5,2	4,18	79,5	77	6,05	7,5
330 — ..	5,4	4,35	82,5	84	6,6	8,2

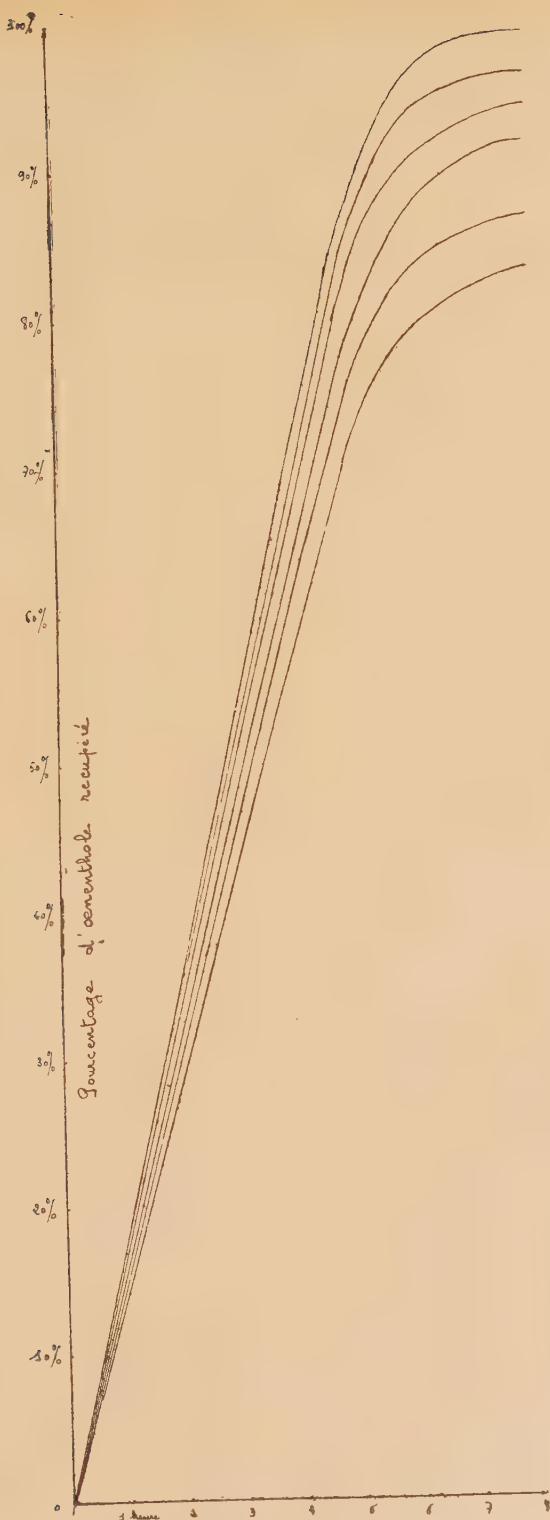
TABLEAU N° 7. — *Ænanthol régénéré en fonction du temps par le propanal.*

Temps	Lecture	Masse	Pour cent (***)
60 min.	0,25 cm ³	0,202	6,4
90 —	0,6	0,485	15,5
120 —	0,9	0,72	22,9
150 —	1,2	0,97	31
180 —	1,5	1,205	38,5
240 —	2,1	1,69	54
300 —	2,7	2,17	69
330 —	2,95	2,38	76
360 —	3,15	2,58	82
420 —	3,4	2,74	87
480 —	3,5	2,82	90
510 —	3,55	2,86	91,5

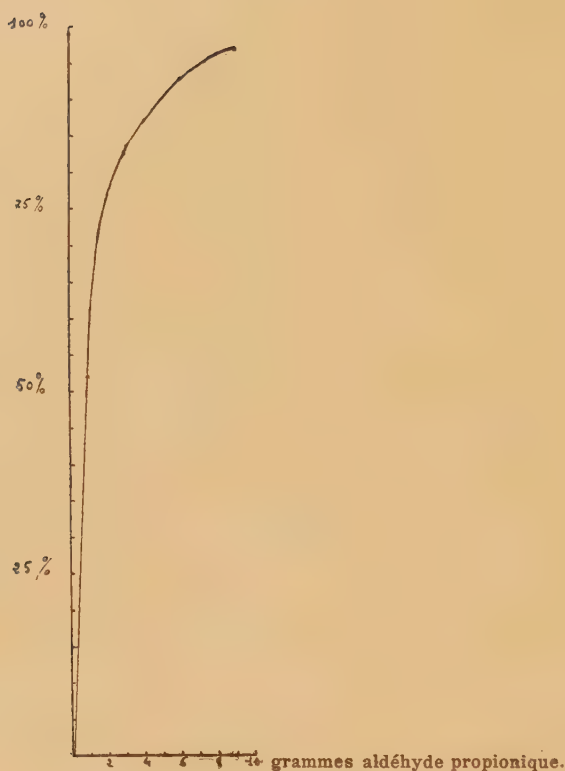
(*) Quantité théorique : 5,22 g.

(**) Quantité théorique : 7,83 g.

(***) Quantité théorique : 3,13 g.



Les courbes représentent les pourcentages d'œnanthol libéré en fonction des différentes concentrations en aldéhyde propionique (Tableau n° 8).



La courbe représente la réaction du tableau n° 8.

TABLEAU N° 8. — *Enanthol régénéré: influence de la concentration initiale en propanal.*

Temps	3 g		4 g		5 g		6 g		8 g		9 g	
	Masse	% (*)	Masse	%	Masse	%	Masse	%	Masse	%	Masse	%
1 heure	0,080	3,05	0,089	3,4	0,089	3,4	0,097	3,7	0,145	5,5	0,16	6,1
2 —	0,5	19,1	0,565	21,5	0,6	23	0,63	24	0,66	25	0,69	26,5
3 —	0,92	35	1,00	38	1,05	40	1,10	42	1,15	44	1,16	44,5
4 —	1,34	51	1,42	54	1,50	57	1,58	60	1,62	61	1,66	63,5
5 —	1,68	64	1,78	68	1,85	70,8	2,00	76	2,03	78	2,08	80
6 —	1,86	71	1,97	75	2,07	79	2,15	82	2,24	85,5	2,29	87,5
7 —	1,94	74	2,04	78	2,15	82	2,20	84	2,26	87	2,33	90
8 —	1,97	75	2,04	78	2,18	84	2,23	86	2,31	88	2,33	90

(*) Quantité théorique : 2,61 g.

TABLEAU N° 9. — *Ænanthol régénéré : influence des concentrations en propanal et en combinaison bisulfitique.*

Temps	6 g bisulfit. 8 g propanal		6 g bisulfit. 4 g propanal		4 g bisulfit. 4 g propanal	
	Masse	% (*)	Masse	% (*)	Masse	% (**)
1 h.....	0,203	6,5	0,203	6,5	0,24	10,2
2 h.....	0,69	22	0,65	20,6	0,325	16,2
3 h.....	1,205	38,5	1,13	32,6	0,65	32,1
4 h.....	1,7	54	1,62	48,5	0,97	48,5
5 h.....	2,17	69	2,02	64	1,3	62
6 h.....	2,54	81	2,26	72	1,46	72,8
7 h.....	2,8	89	2,38	76	1,54	76,8
8 h.....	2,83	90	2,46	78,5	1,62	80,8
9 h.....	2,83	90	2,5	80	1,62	80,8

TABLEAU N° 10. — *Ænanthol régénéré : influence de la température.*

Temps	50°		45°		40°		35°	
	Masse	%	Masse	% (***)	Masse	%	Masse	%
2 h.....	0,685	21,8	0,25	8				
3 h.....	1,21	38,5	0,565	18	0,186	5,95		
4 h.....	1,70	54	0,92	29,2	0,388	12,4	début	traces
5 h.....	2,24	71,5	1,36	43,5	0,6	19,1	0,194	6,2
6 h.....	2,5	80,0	1,81	57,5	0,8	25,0		
7 h.....	2,7	86,0			1,0	32,0	0,405	12,9
9 h.....	2,8	89,0	2,02	64,5	1,26	40		
10 h.....	2,9	92,5	2,1	67,0	1,34	42,5	0,71	22,5
12 h.....							0,85	27,0

(*) Quantité théorique : 3,13 g.

(**) Quantité théorique : 2,1 g.

(***) Quantité théorique : 0,313 g.



TABLEAU N° 10.

TABLEAU N° 11. — *Aldéhydes régénérés : influence du radical.*

Temps	Octonal		Nonanal		Décanal		Dodécanal	
	Masse	%	Masse	%	Masse	%	Masse	%
1 h	0,198	31	0,082	18	0,05	6,15		
2 h	0,46	72	0,164	23	0,098	12,6		
3 h	0,51	80	0,246	35	0,165	21,0	déb.	trac.
4 h	0,53	83	0,328	46	0,247	31,5	0,068	7,4
5 h	0,56	87,5	0,395	56	0,314	40,5		
6 h	0,58	91	0,43	60,5	0,33	43,0		
7 h	0,595	93	0,445	63				
10 h			0,475	67	0,43	55,0	0,24	26,0
20 h			0,575	81	0,53	68,0	0,325	35,4
30 h			0,625	88	0,59	76,0	0,545	59,0
50 h					0,66	84,5	0,715	78,0
Théor.	0,64	100	0,71	100	0,78	100	0,92	100

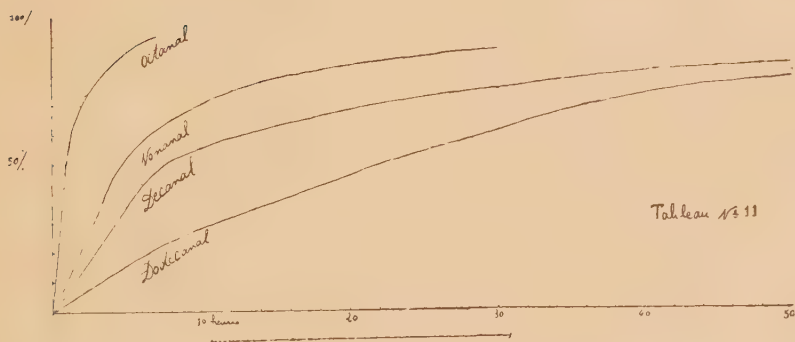


TABLEAU N° 12. — *Aldéhyde benzoïque régénéré en fonction du temps : influence de la concentration en éthanal.*

Temps	5 g éthanal		10 g éthanal	
	Masse	% (*)	Masse	%
5 min.	2,625	34,5	1,05	13,2
10 —	3,89	51,0	2,625	34,5
15 —	4,40	58,0	3,675	48,5
20 —	4,65	61,0	4,40	58,0
25 —	4,84	64,0	4,725	62,0
30 —	5,05	66,0		
40 —	5,15	67,5	5,25	69,0
50 —			5,45	72,0

(*) Quantité théorique : 7,6 g.

TROISIÈME PARTIE

Action d'une cétone hydrosoluble sur les combinaisons bisulfitiques d'un aldéhyde ou d'une cétone insolubles.

PREMIER CHAPITRE

Action des cétones solubles sur les bisulfitiques aldéhydiques.

Il est connu qu'entre les propriétés chimiques des aldéhydes et des cétones il y a beaucoup d'analogies, ce qui m'a incité à remplacer dans les expériences précédentes l'aldéhyde soluble par une cétone soluble, telle que l'acétone, et à étudier son action sur un composé bisulfitique d'un aldéhyde. Mais l'expérience montre que les cétones solubles ne réagissent pas dans les mêmes conditions sur le bisulfitique d'un aldéhyde. Elles sont seulement capables — comme je le démontrerai dans le chapitre suivant — de déplacer une cétone lourde de sa combinaison bisulfitique.

Expérience I. — J'ai effectué mes expériences dans les ballons à aldéhyde de 100-110 cm³ à col gradué

au dixième de centimètre cube. En introduisant 4 g. de bisulfitique d'œnanthol dissous dans 105 cm³ d'eau à 40° C dans un de ces ballons et en ajoutant 10 g. d'acétone, je n'ai pu observer aucune trace d'œnanthol libre après une réaction de trois heures dans le thermostat à la température de 40°.

Expérience II. — J'ai répété la même expérience avec le bisulfitique de l'octanal. 2,38 g. de bisulfitique et 3 g. d'acétone sont introduits dans le ballon; on ajoute 105 cm³ d'eau à 35° (*). Un deuxième ballon contenant la même quantité de bisulfitique mais sans acétone sert comme témoin. Les deux ballons sont placés dans le thermostat réglé à 35° C. Après une heure de réaction, il n'y a pas d'aldéhyde libéré; mais après trois heures et demie, il s'en est formé une trace, inférieure à 1/10 de cm³. Comme le ballon témoin libère exactement la même quantité, elle est due à la combinaison bisulfitique par l'eau et non à l'action libératrice de l'acétone. Après plusieurs heures, la totalité d'aldéhyde libre dans les deux ballons reste inférieure au 1/10 de cm³.

Expérience III. — J'ai répété ces expériences dans les mêmes conditions pour les aldéhydes supérieures qui m'ont servi dans les expériences précédentes (**). Le résultat est identique. L'acétone est donc sans action sur les combinaisons bisulfitiques des aldéhy-

(*) J'ai choisi cette température pour réduire le plus possible l'action hydrolysante de l'eau.

(**) Voir deuxième partie, chapitre 3.

des, au moins dans les mêmes conditions pour lesquelles l'éthanal ou le propanal les décomposent presque quantitativement. Le léger déplacement observé est dû à l'hydrolyse (*).

Expériences IV. — Pour plus de certitude, j'ai remplacé l'acétone des expériences précédentes successivement par la butanone-2, $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CO—CH}^3$, et la pentanone-2, $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{—CO—CH}^3$, sans que le résultat fût changé.

(*) Il est probable que le bisulfite de l'œnanthol soit également décomposé légèrement par hydrolyse ; mais la faible quantité d'œnanthol mis en liberté est resté dissoute dans la solution.

DEUXIÈME CHAPITRE

Action d'une cétone soluble sur les bisulfittiques cétoniques.

Les composés bisulfittiques des cétones régénèrent très facilement leur cétone par action d'une cétone à petite masse moléculaire hydrosoluble, ce que j'ai pu mettre en évidence par les expériences suivantes :

Expérience I. — On introduit 2,74 g. de bisulfittique de méthylnonylcétone (undécane-2) dans un ballon de 110 cm³, ajoute 3 g. d'acétone et remplit le ballon jusqu'à 107 cm³. Un témoin contient la même solution de bisulfittique, mais exempt d'acétone. Les deux ballons sont placés dans un thermostat à 35° C. (Voir renvoi p. 38).

Le ballon contenant l'acétone commence à libérer la méthylnonylcétone après une heure de réaction (tableau 13), tandis que le ballon témoin n'en libère après plusieurs heures de réaction qu'une quantité inférieure à 2/10 de cm³ (*). On peut donc conclure, que l'acétone est capable de déplacer la méthylnonylcétone de son composé bisulfittique.

(*) Les combinaisons bisulfittiques des cétones étant moins stables que celles des aldéhydes, il est normal que la quantité de cétone libérée par hydrolyse soit supérieure.

Expérience II. — J'ai répété cette expérience sur 2,46 de bisulfite de méthylheptylcétone (nonanone-2) avec 3 g. d'acétone à la température de 35°. Après deux heures vingt minutes, ce ballon contient 11/10 cm³ de cétone libre tandis qu'un ballon témoin, exempt d'acétone, n'en contient pas.

Expériences III. — J'ai répété ces expériences dans des conditions identiques sur la méthylamylcétone (heptanone-2) et la méthylhexylcétone (octanone-2). Le résultat est identique.

Conclusion. — On peut donc affirmer qu'une cétone soluble, est capable de régénérer une autre cétone de sa combinaison bisulfite.

TROISIÈME CHAPITRE

Action de l'acétone sèche sur les bisulfittiques cétoniques.

Comme je l'ai dit dans l'introduction, l'acétone agissant à sec est capable de régénérer les cétones lourdes de leur combinaison bisulfittique. Ceci la distingue d'abord des aldéhydes ; ensuite, cette particularité permet une généralisation de l'application pratique de cette réaction, puisque l'on peut facilement l'étendre aux cétones solubles dans l'eau.

Expérience I. — Dans un ballon à fond rond de 50 cm³, on introduit 5 g. de bisulfittique de méthylamylcétone et 15 cm³ d'acétone. Le ballon est bien bouché et mis au thermostat à 40°. Après trois heures, la partie liquide est enlevée et versée dans un ballon à aldéhyde de 110 cm³. On ajoute de l'eau pour dissoudre l'acétone. La méthylamylcétone libérée par la réaction reste insoluble. J'ai constaté, en effet, un volume de cétone lourde de 2/10 de cm³, ce qui correspond à 0,162 g. ou 6,2 %.

Expérience II. — Une deuxième expérience est conduite parallèlement avec 3 g. de bisulfittique de méthylnonylcétone et 15 g. d'acétone. 3/10 de cétone sont libérés ce qui correspond à 0,246 g. ou 14,5 %.

Expériences III. — La réaction est répétée sur d'autres cétones. Le résultat est identique.

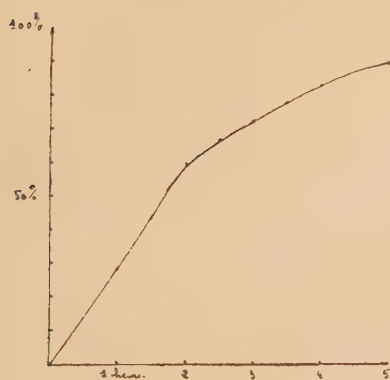
Conclusions. — Dans le cas étudié, les phénomènes d'hydrolyse sont hors de cause. On peut donc affirmer que l'acétone est capable de régénérer une cétone lourde de sa combinaison bisulfite en absence d'eau, ce qui la distingue des aldéhydes étudiés (éthanal et propanal).

TABLEAU N° 13. — *Méthylheptylcétone régénérée en fonction du temps : influence de la cétone hydrosoluble.*

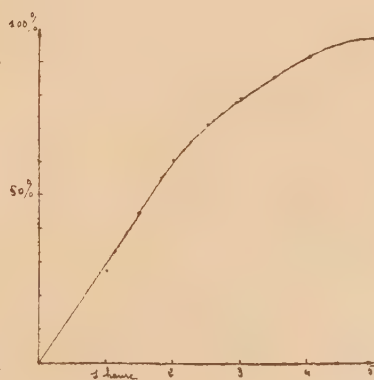
Temps	4,95 g d'acétone		5,4 g butanone-2	
	Masse	% (*)	Masse	%
1 h	0,211	14,6	0,266	15,6
2 h	0,712	49,0	0,712	49,0
3 h	0,875	60,5	1,07	74,0
4 h	1,03	71,0	1,14	79,0
5 h	1,14	79,0	1,25	86,5

1

2



1



2

(*) Quantité théorique: 1,45 g. Bisulfitique: 2,5 g. Température: 35°.

H. Meftah

4

TABLEAU N° 14. — Méthylheptylcétone régénérée
par l'éthanal en fonction du temps.

Temps	Lecture	Masse	%(*)
30 min.	0,2 cm ³	0,162	5,7
60 —	0,6 cm ³	0,486	17,2
90 —	0,9 cm ³	0,730	25,8
120 —	1,3 cm ³	1,05	37,0
150 —	1,5 cm ³	1,22	43,1
180 —	1,7 cm ³	1,35	47,5
240 —	1,9 cm ³	1,54	54,0

TABLEAU N° 15. — Méthylnonylcétone régénérée
en fonction du temps.

Temps	Lecture	Masse	%(**)
60 min.			traces
70 —	0,3 cm ³	0,246	14,5
120 —	0,6 cm ³	0,492	29,0
150 —	1,0 cm ³	0,822	48,0

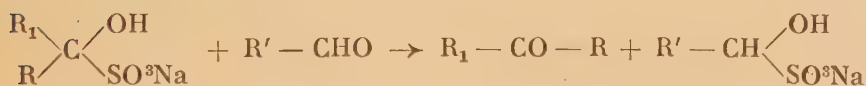
- (*) Quantité théorique : 1,7 g } 0,01 mol.
 Bisulfite : 2,74 g
 Température : 35° C.
 Acétone : 3 g 0,05 mol.
- (**) Quantité théorique : 2,84 g } 0,02 mol.
 Bisulfite : 4,92 g
 Température : 35°.
 Ethanal : 1,32 g 0,03 mol.

QUATRIÈME PARTIE

CONCLUSIONS

Mes recherches sur l'action d'un aldéhyde ou d'une cétone de faible masse moléculaire sur la combinaison bisulfite d'un aldéhyde ou d'une cétone lourds, exposées dans les chapitres précédents, peuvent se résumer ainsi :

I. -- Les composés bisulfitiques des aldéhydes et des cétones régénèrent l'aldéhyde ou la cétone entrant dans la combinaison par l'action d'un aldéhyde de masse moléculaire inférieure, d'après la réaction générale :



R étant un radical quelconque

R₁ étant un méthyle (CH³) en cas de cétone.

II. — La vitesse de cette réaction est augmentée avec la température.

III. — La vitesse de cette réaction est proportion-

nelle à la concentration initiale en aldéhyde ou cétone libre.

IV. — La vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration en combinaison bisulfitique.

V. — La vitesse de réaction dépend de la nature du radical R ; dans la série grasse.

Lorsque R est un radical aromatique, la vitesse est plus grande que dans la série grasse.

VI. — Les aldéhydes libres ne réagissent pas en milieu anhydre sur les combinaisons bisulfitiques.

VII. — Les cétones réagissent en milieu anhydre et en milieu aqueux sur un composé bisulfitique de cétone ; elles ne réagissent sous aucune condition sur les bisulfitiques des aldéhydes.

VIII. — L'action d'une cétone libre sur une combinaison bisulfitique d'une cétone lourde obéit aux mêmes lois que l'action correspondante des aldéhydes.

IX. — Les résultats de mes recherches permettent de prévoir une application pratique, importante de cette réaction. D'abord, la possibilité de libérer un aldéhyde ou une cétone de sa combinaison bisulfitique, par un aldéhyde facilement accessible dans le commerce comme le formol ou l'éthanal, me semble d'un certain intérêt en chimie organique. *Ensuite, on peut prévoir une méthode simple pour séparer une cétone*

d'un aldéhyde par action d'une cétone soluble courante, comme l'acétone sur le mélange de leurs combinaisons bisulfittiques. L'expérience montre, en effet, que la cétone seule est libérée.

Jusqu'à maintenant le procédé classique dû à Bertagnini (13) pour régénérer les aldéhydes ou les cétones de leurs combinaisons bisulfittiques consistait en une ébullition plus ou moins prolongée de cette combinaison soit avec une solution étendue d'un acide minéral, soit avec une solution d'un carbonate alcalin. Maintenant on pourra se servir d'un aldéhyde ou d'une cétone soluble pour atteindre le même but. Ceci me semble d'autant plus important qu'on évite ainsi l'introduction d'un corps minéral assez actif, introduction qui risque d'altérer le produit organique. C'est ainsi que beaucoup d'aldéhydes supérieurs de la série grasse ou de la série hydroaromatique se polymérisent avec une telle facilité que l'emploi de réactifs minéraux devient impossible. L'utilisation d'aldéhydes commerciaux permettra alors de tourner la difficulté.

Au point de vue de leurs propriétés chimiques, les aldéhydes et les cétones se ressemblent beaucoup et l'on connaît seulement peu de propriétés qui permettent de les séparer. Mes expériences m'ont montré que les cétones sont incapables de déplacer les aldéhydes, de leur combinaison bisulfittique. Lorsque l'on fait agir l'acétone sur un mélange de deux bisulfittiques, l'un d'un aldéhyde, l'autre d'une cétone, seule cette cétone est mise en liberté ce qui permet de la

séparer de l'aldéhyde. J'apporte donc ici une nouvelle propriété différentielle, inconnue jusqu'alors, des aldéhydes et des cétones, limitée uniquement par la facilité avec laquelle les cétones se combinent au bisulfite de sodium. Comme l'acétone est capable de réagir à sec, cette méthode est aussi bien applicable aux cétones insolubles dans l'eau — qu'on peut séparer par simple décantation — qu'aux cétones solubles, pour lesquelles il faudra travailler sans solvant. L'excès de réactif (acétone) est facilement séparable à cause de sa grande volatilité.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. STAEDLER. — *J. prakt. Chem.*, 1857, 72, 246.
 - 1 bis. LUMIÈRE et SEYEWITZ. — *Bull. Soc. Chim.*, 1896, 15, 1164.
 2. ROTHMUND. — *Monatsh.*, 1905, 26, 1545.
 3. KERP. — *Arb. a. d. kais. Gesundsh.*, 1904, 21, 40.
 4. MORISSE. — *Ber.*, 1904, 37, 4044.
 5. — *Ber.*, 1904, 37, 4041.
 6. STEWART. — *J. Chem. Soc.*, 1905, 87, 185.
 7. FEINBERG. — *Am. Chem. J.*, 49, 87.
 8. ROMÉO et D'AMICO. — *Ann. Chim. Appl.*, 1925, 15, 320.
 9. WAGNER. — *Ber.*, 1929, 62, 2873.
 10. STEWART. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 2333.
 11. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 3555.
 12. BARBOT. — *C. R. Acad. Sc.*, 1936, 203, 728.
 13. BERTAGNINI. — *Lieb. Ann.*, 1853, 85, 179.
 14. COURTOT. — *Le Magnésium en Chimie Organique*, p. 193.
 15. GRIGNARD. — *Traité de Chimie Organique*, t. II, fascicule 2, p. 907 et 910.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Diamagnétisme et paramagnétisme en chimie organique.

Vu et approuvé :

Paris, le 2 juin 1939,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

